

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5414664号
(P5414664)

(45) 発行日 平成26年2月12日 (2014. 2. 12)

(24) 登録日 平成25年11月22日 (2013. 11. 22)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C	7/12	(2006. 01)	C O 7 C	7/12
C O 7 C	7/04	(2006. 01)	C O 7 C	7/04
C 1 O G	25/03	(2006. 01)	C 1 O G	25/03
C 1 O G	25/11	(2006. 01)	C 1 O G	25/11
C O 7 C	11/08	(2006. 01)	C O 7 C	11/08

請求項の数 11 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-500835 (P2010-500835)
 (86) (22) 出願日 平成20年3月28日 (2008. 3. 28)
 (65) 公表番号 特表2010-532316 (P2010-532316A)
 (43) 公表日 平成22年10月7日 (2010. 10. 7)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2008/001764
 (87) 国際公開番号 W02008/120921
 (87) 国際公開日 平成20年10月9日 (2008. 10. 9)
 審査請求日 平成21年9月29日 (2009. 9. 29)
 (31) 優先権主張番号 10-2007-0030970
 (32) 優先日 平成19年3月29日 (2007. 3. 29)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

前置審査

(73) 特許権者 595065552
 コリア インスティテュート オブ エナ
 ジー リサーチ
 大韓民国, ダエジェオン-シ, ユースン-
 ク, ジャンードン, 71-2
 (73) 特許権者 308007044
 エスケー イノベーション カンパニー
 リミテッド
 SK INNOVATION CO., L
 TD.
 大韓民国 110-110 ソウル ジョ
 ンノク ソリンドン 99
 (74) 代理人 110001210
 特許業務法人 Y K I 国際特許事務所

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン／パラフィン混合気体からオレフィンを分離する技術

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

オレフィンを選択的に吸着する吸着剤が充填された複数の吸着塔とオレフィン／脱着剤分離用蒸溜塔及びパラフィン／脱着剤分離用蒸溜塔とで構成された分離装置で脱着剤を利用した置き換え脱着法でC4オレフィン／パラフィン混合ガスからC4オレフィンを分離する方法において、

C4オレフィン／パラフィン混合ガスを吸着剤が充填された吸着塔に取り入れてオレフィンを吸着させて、吸着されないパラフィンと脱着段階で吸着塔にあった脱着剤を吸着塔の出口に送り出してパラフィン／脱着剤分離用蒸溜塔に送る吸着段階と、

吸着段階が終わった吸着塔にオレフィン／脱着剤の蒸溜工程で得られる高濃度C4オレフィンの一部を取り入れてオレフィンと共に微量で吸着されているパラフィン成分らを洗い出してオレフィンの純度を高めるC4オレフィン洗浄段階と、及び

洗浄段階が終わった吸着塔に脱着剤を取り入れてC4オレフィンを脱着して、オレフィン／脱着剤混合物をオレフィン／脱着剤分離用蒸溜塔に送って高純度オレフィンを生産する脱着段階と、を含み、

前記吸着段階、洗浄段階及び脱着段階が吸着塔で反復的に進行され、

それぞれの吸着塔が任意の時点に互いに異なる段階を実施するか、または、異なる経過時間で同じ段階を実施するように作動し、

前記吸着段階後の吸着塔と脱着段階後の吸着塔を連通させて吸着段階が進行された吸着塔で吸着塔内部に残存するパラフィン成分らを脱着段階が進行された吸着塔に送ることで

10

20

吸着段階が進行された吸着塔は減圧させて、脱着段階が進行された吸着塔は加圧する減圧及び加圧均圧段階と、減圧均圧段階が終わった吸着塔内に残存するパラフィン成分らを排出させる並流減圧段階と、及び加圧均圧段階が終わった吸着塔にC4オレフィン/パラフィン混合ガスを取り入れて吸着圧力まで加圧する加圧段階と、をさらに含む、C4オレフィン/パラフィン混合ガスからC4オレフィンを分離する方法。

【請求項2】

前記洗浄段階前に吸着塔内に残存するパラフィン成分らを排出するための並流減圧段階をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載の混合ガスからC4オレフィンを分離する方法。

【請求項3】

前記オレフィン/脱着剤分離用蒸溜塔とパラフィン/脱着剤分離用蒸溜塔で分離される脱着剤が吸着塔に再循環されることを特徴とする請求項1に記載の混合ガスからC4オレフィンを分離する方法。

【請求項4】

前記オレフィンを選択的に吸着する吸着剤は、オレフィンと選択的に - 着合体を形成する - 着体吸着剤またはゼオライトXまたはゼオライトY吸着剤であることを特徴とする請求項1に記載の混合ガスからC4オレフィンを分離する方法。

【請求項5】

前記吸着塔の運転圧力は、1～10atm（絶対圧）であり、温度は20～150℃であることを特徴とする請求項1に記載の混合ガスからC4オレフィンを分離する方法。

【請求項6】

前記脱着剤がC5炭化水素類またはC6炭化水素類であることを特徴とする請求項1に記載の混合ガスからC4オレフィンを分離する方法。

【請求項7】

オレフィンを選択的に吸着する吸着剤が充填された吸着塔と該吸着塔から脱着剤を利用して回収された混合ガスを分離するオレフィン/脱着剤分離用蒸溜塔及びパラフィン/脱着剤分離用蒸溜塔で構成されて、連続された吸着、洗浄及び脱着段階が反復的になされる脱着剤を利用した置き換え脱着法で、C4オレフィン/パラフィン混合ガスからC4オレフィンを分離する装置において、

前記吸着塔は、

C4オレフィン/パラフィン混合ガス供給配管と連結され、オレフィン/脱着剤分離用蒸溜塔につながるC4オレフィン/脱着剤排出配管と前記オレフィン/脱着剤分離用蒸溜塔から一定量のC4オレフィンを供給する配管と連結されており、

洗浄段階で排出されるパラフィンと脱着剤をパラフィン/脱着剤分離用蒸溜塔に誘導する配管と、吸着段階で排出されるパラフィンと脱着剤をパラフィン/脱着剤分離用蒸溜塔に供給する配管と連結されている、請求項1に記載の方法によって操作されるC4オレフィン/パラフィン混合ガスからC4オレフィンを分離する装置。

【請求項8】

前記吸着塔は、

C4オレフィン/パラフィン混合ガス供給配管1と連結されており、蒸溜塔D2につながるC4オレフィン/脱着剤排出配管2と連結されていて、蒸溜塔D2からの一定量のC4オレフィンを供給する配管3と連結されており、洗浄段階で排出されるパラフィンと脱着剤を蒸溜塔D1に誘導する配管4と連結されていて、吸着段階で排出されるパラフィンと脱着剤を蒸溜塔D1に供給する配管5と連結されており、蒸溜塔D1とD2で分離された脱着剤が供給される配管6と連結されている吸着塔（AD-1）と、

C4オレフィン/パラフィン混合ガス供給配管1と連結されており、蒸溜塔D2につながるC4オレフィン/脱着剤排出配管2と連結されていて、蒸溜塔D2からの一定量のC4オレフィンを供給する配管3と連結されており、洗浄段階で排出されるパラフィンと脱着剤を蒸溜塔D1に誘導する配管4と連結されていて、吸着段階で排出されるパラフィンと脱着剤を蒸溜塔D1に供給する配管5と連結されており、蒸溜塔D1とD2で分離され

10

20

30

40

50

た脱着剤が供給される配管 6 と連結されている吸着塔 (A D - 2) と、

C 4 オレフィン / パラフィン混合ガス供給配管 1 と連結されており、蒸溜塔 D 2 につながる C 4 オレフィン / 脱着剤排出配管 2 と連結されており、蒸溜塔 D 2 からの一定量の C 4 オレフィンを供給する配管 3 と連結されており、洗浄段階で排出されるパラフィンと脱着剤を蒸溜塔 D 1 に誘導する配管 4 と連結されており、吸着段階で排出されるパラフィンと脱着剤を蒸溜塔 D 1 に供給する配管 5 と連結されており、蒸溜塔 D 1 と D 2 で分離された脱着剤が供給される配管 6 と連結されている吸着塔 (A D - 3) と、

で構成されて、

前記パラフィン / 脱着剤分離用蒸溜塔は、前記吸着塔 A D - 1、A D - 2 及び A D - 3 からの C 4 パラフィンと脱着剤を分離する蒸溜塔 D 1 であり、前記オレフィン / 脱着剤分離用蒸溜塔は、前記吸着塔 A D - 1、A D - 2 及び A D - 3 からの C 4 オレフィンと脱着剤を分離する蒸溜塔 D 2 であることを特徴とする請求項 7 に記載の混合ガスから C 4 オレフィンを分離する装置。

10

【請求項 9】

前記蒸溜塔 D 1 に誘導される配管 4 にバルブ 7 をさらに含むことを特徴とする請求項 8 に記載の混合ガスから C 4 オレフィンを分離する装置。

【請求項 10】

前記吸着塔で使われるオレフィンを選択的に吸着する吸着剤が、オレフィンと選択的に - 着合体を形成する - 着体吸着剤またはゼオライト X またはゼオライト Y 吸着剤であることを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の混合ガスから C 4 オレフィンを分離する装置。

20

【請求項 11】

前記脱着剤が C 5 炭化水素類または C 6 炭化水素類であることを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の混合ガスから C 4 オレフィンを分離する装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ブテン-1、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、ノーマルブタン、イソブタンなどを含む C 4 炭化水素混合気体から C 4 オレフィン(ブテン-1、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテンなど)及び C 4 パラフィン(ノーマルブタン、イソブタンなど)を分離する方法に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

ブテン-1、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、ノーマルブタン、イソブタンなどを含む C 4 炭化水素混合気体から C 4 オレフィン(ブテン-1、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテンなど)及び C 4 パラフィン(ノーマルブタン、イソブタンなど)を分離する既存の方法は、主に蒸留工程を含む。しかし、このような方法は生成物らの間の沸騰点の差が小さくて、複数個の分留板(fractionation plate)が具備された蒸留塔が必要であって、エネルギー消耗が多くてまた多くの投資費用が必要である。

40

【0003】

[表 1]

C 4 炭化水素混合物の沸騰点

【0004】

成分	分子量	沸騰点(℃)
イソブタン	58.124	-11.7
イソブテン	56.108	-6.9
ブテン-1	56.108	-6.3
1、3-ブタジエン	54.092	-4.4
ノーマルブタン	58.124	-0.5
トランス-2-ブテン	56.108	0.3
Cis-2-ブテン	56.108	3.7

【0005】

10

アメリカ特許第4、718、986号(1988)には、二つの蒸留塔を利用してブテン-1/イソブテン/ノーマルブタン/ブテン-2のC4炭化水素混合物から純度99重量%以上のブテン-1を生成する工程が開示されている。前記特許によると、塔の上部からイソブタンを除去するためにC4混合物を第1蒸留塔内部に流入させる。第1蒸留塔からの下部ストリームが第2蒸留塔に流入されて、純度99重量%以上のブテン-1が第2塔の上部で収得されて、ノーマルブタン、ブテン-2、及びブテン-1の混合物が第2塔の下部から排出される。しかし、相当量のブテン-1が、第1塔の上部ではイソブテンストリームと、そして第2塔の下部ではノーマルブタン、ブテン-2、及びブテン-1の混合物と共に排出されるために、前記工程ではブテン-1の損失が多くなる。よって、既存の蒸留工程を取り替えることができる吸着分離工程が研究されている。

20

【0006】

C4炭化水素混合物の吸着分離工程に関する技術が多くあるが、例えば、カリウムまたはバリウムイオンを含むX、あるいはY型ゼオライトを利用してブテン-1/ブテン-2/イソブチレンを含む混合物からブテン-1を分離する技術(US、3、723、561、Mar. 27、1973)、K-Xゼオライトを利用して液状のC4炭化水素混合物からブテン-1を分離する技術(US、4、119、678、Oct. 10、1978)、ノーマルC4炭化水素混合物に選択性がある分子体を利用してノーマルC4炭化水素混合物及びイソブチレンを分離する技術(US、4、455、445、Jun. 19、1984)、ゼオライト分子体を利用した液状吸着工程を通じて4個以上の炭素原子を有するオレフィンからアルファオレフィンのみを選択的に分離する技術(US、5、132、485、1992)、4Aゼオライトを利用して2ないし6個の炭素原子を有するオレフィン/パラフィンを気体状態で分離する圧力変動吸着工程(pressure-swing adsorption process)(US、5、365、011、1994)、XあるいはY型ゼオライトを利用して2ないし6個の炭素原子を有するオレフィン/パラフィン混合物からパラフィンを気体状態に分離して、脱着剤を利用して、使用された吸着剤を再生する技術(EP0708070B1、1999)がある。しかし、C4オレフィン/パラフィン混合物から純度95重量%以上のC4オレフィンを分離することができる吸着分離工程はないが、本発明では可能である。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

40

オレフィン/パラフィン混合物を分離する従来の気相吸着分離工程(vapor adsorption separation process)(例えば、EP0708070B1、1999)は、混合物からオレフィンを吸着してパラフィンは排出するためにオレフィン/パラフィン混合物を吸着塔内部に流入させる吸着段階及び脱着剤を利用して前記吸着されたオレフィンを脱着する脱着段階で構成される。

【0008】

前記工程で、オレフィンは蒸留を通じた脱着段階によってオレフィン/脱着剤の混合物を分離して生成される。しかし、一般に少しのパラフィンがオレフィン選択性吸着剤にオレフィンと共に吸着されるために、吸着段階及び脱着段階だけで構成される工程で95重量%以上の高純度C4オレフィンを得ることはよほど難しい。

50

【課題を解決するための手段】

【0009】

高純度のオレフィンを分離するために、本発明の方法は、一連の吸着段階-オレフィン洗浄段階-脱着段階を含む。オレフィン洗浄段階時、オレフィン/脱着剤の蒸留(脱着段階)によって得られた高純度C4オレフィンの一部を前記吸着段階が完了された吸着塔に流入させて、最後の吸着段階で高純度のオレフィンを得るために、C4オレフィンと共に吸着された少量のC4パラフィンを前記吸着塔で除去する。

【発明の効果】

【0010】

本発明は、ブテン-1、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、ノーマルブタン、イソブタンなどを含むC4炭化水素混合気体からC4オレフィン(ブテン-1、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテンなど)及びC4パラフィン(ノーマルブタン、イソブタンなど)を分離する過程にオレフィン洗浄段階を取り入れることで、パラフィン(例えば、イソブタン、ノーマルブタンなど)の濃度を減少させてC4オレフィン生成物内のオレフィンの濃度を増加させる効果がある。

【0011】

これから添付された図面を参照して、本発明の実施例らを説明する。しかし、下記の実施例らは、本発明を説明するためのものであるだけで、本発明はどのような実施例にも限定されるものではない。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明によるC4オレフィン/パラフィン混合気体から高純度のオレフィンを得るための装置を概略的に示した図面であり、前記本発明の装置は選択的吸着を通じてC4オレフィンを分離するための三つの吸着塔(A D-1、A D-2、及びA D-3)及びC4オレフィン/脱着剤及びC4パラフィン/脱着剤をそれぞれ分離するための二つの蒸留塔(D1及びD2)を含む。

【図2】七段階で構成される工程の循環配列を示した表である。

【図3】四段階で構成される工程の循環配列を示した表である。

【図4】三段階で構成される工程の循環配列を示した表である。

【図5】オレフィン-選択性吸着剤、すなわち複合吸着剤の平衡吸着等温線を示したグラフである。

【図6】オレフィン-選択性吸着剤、すなわち13X型ゼオライト吸着剤の平衡吸着等温線を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の目的は、エネルギー消費を減らすと同時にC4オレフィン/パラフィン混合気体から高収得率(yield)及び高純度オレフィンを分離する方法及びその方法を行うための装置を提供することにある。

【0014】

本発明は、選択的にオレフィンを吸着する吸着剤で充填された複数個の吸着塔及び二つの蒸留塔(オレフィン/吸着剤分離用蒸留塔とパラフィン/吸着剤分離用蒸留塔)で構成される装置で、脱着剤を利用した置き換え脱着を実施する方式で反復的な一連の吸着、オレフィン洗浄、及び脱着段階で構成される吸着分離工程を通じてC4オレフィン/パラフィン混合気体からC4オレフィンを分離する方法を提供して、

前記方法は、C4オレフィン/パラフィン混合気体をオレフィン-選択性吸着剤で充填された吸着塔に流入させて、オレフィンは吸着して非吸着パラフィン及び吸着塔に残っている脱着剤は、前記吸着塔の出口に排出する吸着段階、

前記吸着段階を完了した後オレフィン/脱着剤の蒸留工程を通じて得られた高純度C4オレフィンの一部を前記吸着塔に流入させてオレフィンと共に吸着剤に吸着された少量のパラフィンを除去することでオレフィンの純度を増加させるC4オレフィン洗浄段階、及

10

20

30

40

50

び

前記洗浄段階を完了した後脱着剤を前記吸着塔に流入させてC 4 オレフィンを得る脱着段階を含んで、

ここで、前記一連の吸着、オレフィン洗浄、及び脱着段階は繰り返して実施されて、それぞれの吸着塔は、同一時点に他の段階を実施するように作動して、

前記蒸留塔内での蒸留を通じて高純度のオレフィンを得るために前記脱着段階で排出されたオレフィン/脱着剤混合物を前記オレフィン/脱着剤分離用蒸留塔に流入させて、パラフィンと脱着剤を分離するために前記吸着段階で排出されたパラフィン/脱着剤を前記パラフィン/脱着剤分離用蒸留塔に流入させる。

【0015】

10

望ましくは、本発明の前記方法は、前記オレフィン洗浄段階前に前記吸着塔に存在する残余パラフィン成分を排出する並流減圧段階をさらに含む。

【0016】

また、望ましくは、本発明の前記方法は、前記吸着塔らの圧力を均等にさせるために二つの吸着塔を連結することで、前記吸着段階を完了した後吸着塔に存在するパラフィン成分が吸着段階をすぐ完了したまた他の吸着塔に伝達するようにする圧力同等化段階をさらに含む。

【0017】

また、望ましくは、本発明の前記方法は、前記圧力同等化段階を通じた減圧後、前記吸着塔に存在するパラフィン成分を排出するための並流減圧段階、及び前記C 4 オレフィン/パラフィン混合気体を、前記圧力同等化段階を通じて部分的に加圧された吸着塔に流入させて、前記吸着塔を加圧する加圧段階をさらに含む。

20

【0018】

また、望ましくは、本発明の前記方法に使用されるオレフィン-選択性吸着剤は選択的-複合オレフィン、X型ゼオライトまたはY型ゼオライト、及び望ましくは13X型ゼオライトを形成する-複合吸着剤である。

【0019】

また、望ましくは、本発明の前記方法に使用される吸着剤は、C 5 炭化水素またはC 6 炭化水素である。

【0020】

30

また、望ましくは、本発明の前記方法で、前記オレフィン/脱着剤蒸留塔とパラフィン/脱着剤蒸留塔で分離した吸着剤は吸着塔に再循環される。

【0021】

また、望ましくは、本発明の前記方法で、前記C 4 オレフィン/パラフィン分離工程においての前記吸着塔の作動圧力は、1ないし10atm(絶対圧)であって、温度は20ないし150である。

【0022】

また、本発明は選択的にオレフィンを吸着する吸着剤で充填された三つの吸着塔(AD-1、AD-2、及びAD-3)と、二つの蒸留塔(オレフィン/脱着剤分離用蒸留塔D 2及びパラフィン/脱着剤分離用蒸留塔D 1)で、前記混合気体からC 4 オレフィンを分離するために脱着剤を利用した置き換え脱着を実施する方式で一連の吸着、オレフィン洗浄、及び脱着段階を反復的に実施して、C 4 オレフィン/パラフィン混合気体からC 4 オレフィンを分離する装置を提供して、

40

【0023】

前記装置は、その下部がバルブ1aを通じてC 4 オレフィン/パラフィン混合気体用供給導管1と連結されて、蒸留塔D 2に連結されたバルブ2aを通じてC 4 オレフィン/脱着剤排出導管2と連結されて、蒸留塔D 2で生成された所定量のC 4 オレフィンを供給するバルブ3aを通じて導管3と連結されて、またその上部が前記オレフィン洗浄段階から前記蒸留塔D 1にパラフィン及び脱着剤を流入させるバルブ4aを通じて導管4と連結されて、前記吸着段階で排出されたパラフィン及び脱着剤を前記蒸留塔D 1に供給するバルブ5

50

aを通じて導管5と連結されて、前記脱着剤をその内部に供給するバルブ6aを通じて導管6と連結される吸着塔(AD-1)と、

その下部がバルブ1bを通じてC4オレフィン/パラフィン混合気体用供給導管1と連結されて、蒸留塔D2に連結されたバルブ2bを通じてC4オレフィン/脱着剤排出導管2と連結されて、蒸留塔D2で生成された所定量のC4オレフィンを供給するバルブ3bを通じて導管3と連結されて、また、その上部が前記オレフィン洗浄段階から前記蒸留塔D1にパラフィン及び脱着剤を流入させるバルブ4bを通じて導管4と連結されて、前記吸着段階で排出されたパラフィン及び脱着剤を前記蒸留塔D1に供給するバルブ5bを通じて導管5と連結されて、前記脱着剤をその内部に供給するバルブ6bを通じて導管6と連結される吸着塔(AD-2)と、

10

その下部がバルブ1cを通じてC4オレフィン/パラフィン混合気体用供給導管1と連結されて、蒸留塔D2に連結されたバルブ2cを通じてC4オレフィン/脱着剤排出導管2と連結されて、蒸留塔D2で生成された所定量のC4オレフィンを供給するバルブ3cを通じて導管3と連結されて、またその上部が前記オレフィン洗浄段階から前記蒸留塔D1にパラフィン及び脱着剤を流入させるバルブ4cを通じて導管4と連結されて、前記吸着段階で排出されたパラフィン及び脱着剤を前記蒸留塔D1に供給するバルブ5cを通じて導管5と連結されて、前記脱着剤をその内部に供給するバルブ6cを通じて導管6と連結される吸着塔(AD-3)と、

前記吸着塔(AD-1、AD-2、及びAD-3)から流入されるC4パラフィン及び脱着剤を分離する蒸留塔D1と、及び

20

前記吸着塔(AD-1、AD-2、及びAD-3)から流入されるC4オレフィン及び脱着剤を分離する蒸留塔D2を含む。

【0024】

望ましくは、本発明の前記装置は、前記蒸留塔D1に連結された導管4内にバルブ7をさらに含む。

【実施例】

【0025】

図1は、本発明によるC4オレフィン/パラフィン混合気体からC4オレフィンを分離する装置の概略図である。前記装置は、選択的な吸着を通じてC4オレフィンを分離するための三つの吸着塔、及びC4オレフィン/吸着剤及びC4パラフィン/吸着剤をそれぞれ分離するための二つの蒸留塔を含む。本発明に利用される吸着塔の基本的な工程は、混合気体からC4オレフィンを選択的に吸着する吸着段階、C4オレフィンと共に吸着された少量のC4パラフィンを除去するC4オレフィン洗浄段階、及び脱着剤を利用したC4オレフィン脱着段階を含んで、前記工程は圧力同等化段階、並流減圧段階、及び加圧段階をさらに含むことができる。

30

【0026】

前記吸着段階でオレフィンまたはパラフィンと共に排出された脱着剤は、蒸留塔から分離されて吸着塔に再循環される。前記脱着剤としては沸騰点がC4混合物とは大きく異なるC5炭化水素またはC6炭化水素であることが望ましい。

【0027】

一周期の間の作動方法に関してすべての処理段階を含む図2を参照して説明する。

40

【0028】

C4オレフィンを吸着するために(吸着段階)C4オレフィン/パラフィンを含む混合気体が導管1とバルブ1aを通じてオレフィン-選択性吸着剤で充填された吸着塔(AD-1)に流入されて、混合物から分離されたオレフィン-非含みパラフィンストリームはパラフィンと脱着剤を分離するために、前記吸着段階前に前記吸着塔に存在する脱着剤と共に導管5とバルブ5aを通じて蒸留塔D1に流入される。前記吸着塔(AD-2)は、脱着剤と共にオレフィン成分を脱着する段階(脱着段階)を実施して、一方前記吸着塔(AD-2)は吸着段階を実施する。前記脱着段階で使用された脱着剤は、蒸留塔D1及び蒸留塔D2の下部から収得されて、導管6及びバルブ6bを通じて蒸留塔(AD-2)に流入される。前記脱

50

着剤と共に排出されたオレフィン、オレフィンと脱着剤を分離するためにバルブ 2 a 及び導管 2 を通じて蒸留塔 D 2 に流入される。オレフィンの純度を向上させるために(オレフィン洗浄段階)、オレフィンと共に吸着された少量のパラフィンを除去するように、前記蒸留塔 D 2 で分離したオレフィンの一部が導管 3 及びバルブ 3 c を通じて吸着塔 (A D - 3) に提供される。この時、吸着塔 (A D - 3) で排出された気体は、バルブ 4 c 及び導管 4 を通じて蒸留塔 D 1 に流入される。

【 0 0 2 9 】

吸着段階を実施した高圧の蒸留塔 (A D - 1) は、バルブ 4 a と導管 4 を通じて低圧の吸着塔 (A D - 2) と連結されて、前記二つの塔の圧力を同一にする工程 (圧力同等化段階) が実施される。前記圧力同等化段階時にバルブ 7 は閉まられている。蒸留塔 (A D - 3) は、洗浄段階後、導管 6 とバルブ 6 c を通じて脱着剤を流入してオレフィンを回収する脱着段階を実施する。吸着塔 (A D - 3) から脱着剤と共に排出されたオレフィンは、バルブ 2 c 及び導管 2 を通じて蒸留塔 D 2 に送られて脱着剤で分離される。

10

【 0 0 3 0 】

圧力同等化段階後、吸着塔 (A D - 1) は、バルブ 4 a と導管 4 を通じて減圧されて、この時、排出された気体は、蒸留塔 D 1 に流入される (並流減圧段階)。吸着塔 (A D - 1) の並流減圧時、C 4 混合気体が導管 1 及びバルブ 1 b を通じて吸着塔 (A D - 2) に流入されて吸着塔 (A D - 2) は圧力を吸着圧力で増加させる段階を実施する (加圧段階)。この時、吸着塔 (A D - 3) は、脱着段階を続けて実施する。

【 0 0 3 1 】

20

並流減圧段階を完了した吸着塔 (A D - 1) は、C 4 オレフィン洗浄段階を実施して、吸着塔 (A D - 2) は吸着段階を実施して、吸着塔 (A D - 3) は脱着段階を続けて実施する。

【 0 0 3 2 】

このような方式で、それぞれの吸着塔は一連の吸着段階-圧力同等化段階-並流減圧段階-C 4 オレフィン洗浄段階-脱着段階-圧力同等化段階-加圧段階を持続的に実施する。

【 0 0 3 3 】

図 3 及び図 4 に示したところのように、圧力同等化段階、並流減圧段階、または加圧段階は、吸着段階の処理圧力によって前記工程の構成で省略することができる。

【 0 0 3 4 】

図 5 及び図 6 は、本発明の方法を実施する吸着塔に充填されることができるオレフィン-選択性吸着剤の吸着等温線を示している。本発明の前記方法に使用される吸着剤は、選択的 - 複合オレフィン、X 型ゼオライトまたは Y 型ゼオライトを形成する - 複合吸着剤である。

30

【 0 0 3 5 】

[実施例 1]

オレフィン/パラフィンの分離のための吸着剤で 1 3 X 型ゼオライトを利用して脱着剤で C 5 混合気体を利用して、C 4 オレフィン/パラフィン混合気体からオレフィンを分離する実験を実施した。循環配列及び本実施例で使用された装置はそれぞれ図 2 と図 1 に示されている。C 4 混合気体と C 5 混合気体の成分は表 2 に示した。C 4 混合気体は 6 0 、 2 0 0 0 mmHg、流量 1 6 7 5 ml/min. の条件下で吸着工程に使用された。C 4 オレフィン洗浄段階は、洗浄流量 3 0 0 ml/min. で実施された。

40

【 0 0 3 6 】

[表 2]

C 4 混合気体及び脱着剤の成分

【 0 0 3 7 】

混合気体の成分	成分(重量%)
イソ-ブタン	4.73
ノーマル-ブタン	15.3
1-ブテン	50.0
トランス-2-ブテン	19.0
シス-2-ブテン	10.4
微量成分	残り
脱着剤の成分	成分(重量%)
ノーマル-ペンタン	80.65
イソ-ペンタン	18.69
シクロペンタン	0.56
微量成分	0.10

10

【0038】

前記工程による各生成物の成分及び工程の実施を下の表3に示した。

[表3]

【0039】

混合気体の 流量(ml /min)	C4オレ フィンの 流量(ml/ min)	C5脱着 剤の流量(ml/min)	回収 され た生 成物	生成物の成分(重量%)					
				イソ ブタ ン	ノー マル ブタ ン	1- ブテ ン	トラ ンス -2- ブテ ン	シス -2- ブテ ン	純粋 オレ フィ ン
1675	300	13	93. 5	0.1 5	2.6 0	59. 9	23. 7	13. 3	96. 9

20

【0040】

C4オレフィン洗浄段階を省略して、図1に示した装置によって実施された実験結果を下の表4に示した。

30

【0041】

[表4]

C4オレフィン洗浄段階を省略した工程の実施

【0042】

混合気体の 流量(ml /min)	C4オレ フィンの 流量(ml/ min)	C5脱着 剤の流量(ml/min)	回収 され た生 成物	生成物の成分(重量%)					
				イソ ブタ ン	ノー マル ブタ ン	1- ブテ ン	トラ ンス -2- ブテ ン	シス -2- ブテ ン	純粋 オレ フィ ン
2000	0	10	85. 16	1.8 7	9.3 0	56. 3	19. 7	12. 2	88. 2

40

【0043】

[実施例2]

表5は図3に示された圧力同等化段階を省略した、循環配列で実施された実験結果を示している。

【0044】

[表5]

実施例2の工程の実施

50

【 0 0 4 5 】

混合気体の流量(ml/min)	C 4 オレフィンの流量(ml/min)	C 5 脱着剤の流量(ml/min)	回収された生成物	生成物の成分(重量%)					
				イソブタン	ノーマルブタン	1-ブテン	トランス-2-ブテン	シス-2-ブテン	純粋オレフィン
1 6 1 0	3 0 0	1 3	9 3.2	0.14	2.21	6 0.6	2 3.6	1 2.9	9 7.1

10

【 0 0 4 6 】

[実施例 3]

表 6 は、図 4 に示したところのように吸着段階-C 4 オレフィン洗浄段階-圧力同等化段階及び並流減圧段階を省略した脱着段階の循環配列で実施された実験結果を示している。

【 0 0 4 7 】

[表 6]

実施例 3 の工程の実施

【 0 0 4 8 】

混合気体の流量(ml/min)	C 4 オレフィンの流量(ml/min)	C 5 脱着剤の流量(ml/min)	回収された生成物	生成物の成分(重量%)					
				イソブタン	ノーマルブタン	1-ブテン	トランス-2-ブテン	シス-2-ブテン	純粋オレフィン
1 6 4 0	4 0 0	1 3	9 1.6	0.27	2.59	2 3.3	6 1.4	1 2.0	9 6.7

20

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 4 9 】

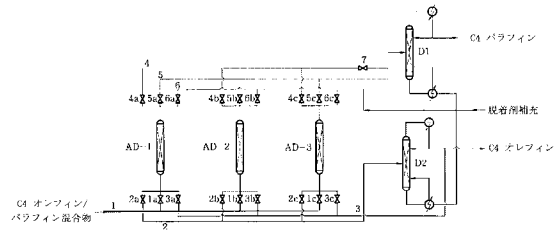
本発明は、前記実施例らを通じて証明されたところのように、ブテン-1、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、ノーマルブタン、イソブタンなどを含む C 4 炭化水素混合気体から C 4 オレフィン(ブテン-1、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテンなど)及び C 4 パラフィン(ノーマルブタン、イソブタンなど)を分離する時、C 4 オレフィン生成物で C 4 パラフィンの濃度を減少させるために C 4 オレフィン洗浄段階を取り入れることで 9 5 重量%以上の高純度 C 4 オレフィンを得ることに有用である。

30

【 0 0 5 0 】

前記実施例を通じて本発明を詳しく説明したが、前記実施例らは本発明を説明するためのものに過ぎなくて、本発明は、本発明が属した技術分野の当業者によって本発明の技術的思想を脱しない範囲内で多様な変形及び改良が可能である。

【図 1】



【図 2】

時間	t1	t2	t3	t1	t2	t3	t1	t2	t3
AD-1	脱着	圧力調整	逆流減圧	C4 オレフィン洗浄	脱着	逆流減圧	圧力調整	逆流減圧	脱着
AD-2	脱着	圧力調整	逆流減圧	脱着	圧力調整	逆流減圧	C4 オレフィン洗浄	脱着	逆流減圧
AD-3	C4 オレフィン洗浄	脱着	逆流減圧	脱着	圧力調整	逆流減圧	脱着	圧力調整	逆流減圧

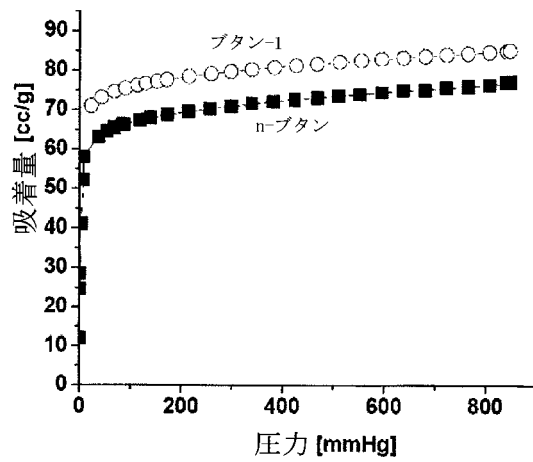
【図 3】

時間	t1	t2	t1	t2	t1	t2
AD-1	脱着	逆流減圧	脱着	C4 オレフィン洗浄	脱着	逆流減圧
AD-2	脱着	逆流減圧	脱着	逆流減圧	C4 オレフィン洗浄	脱着
AD-3	逆流減圧	C4 オレフィン洗浄	脱着	脱着	脱着	脱着

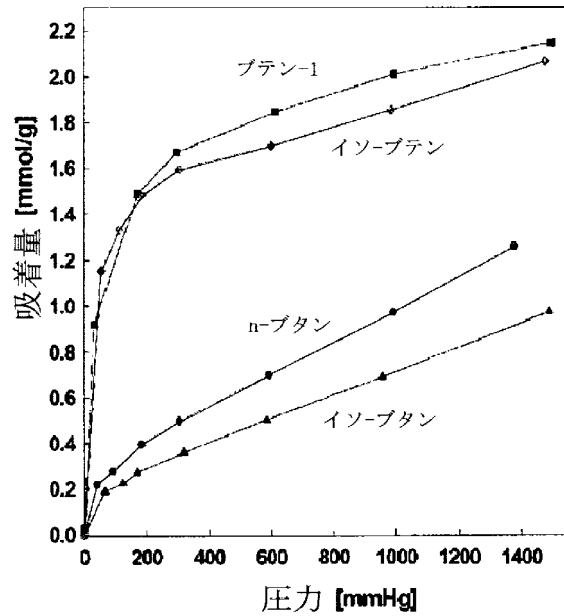
【図 4】

時間	t1	t1	t1
AD1	脱着	C4 オレフィン洗浄	脱着
AD2	脱着	脱着	C4 オレフィン洗浄
AD3	C4 オレフィン洗浄	脱着	脱着

【図 6】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 1 J 20/18 (2006.01) B 0 1 J 20/18

- (72)発明者 キム ジョンナム
大韓民国 3 0 5 - 7 5 5 デジョン ユソン グ イオン ドン ハンビトアパートメント 1
0 1 - 1 8 0 1
- (72)発明者 パーク ジョンホ
大韓民国 3 0 5 - 7 2 1 デジョン ユソン グ シンソン ドン ラッキー ハナアパートメ
ント 1 1 0 - 5 0 8
- (72)発明者 リー ソンジュン
大韓民国 3 0 5 - 7 6 1 デジョン ユソン グ ジョンミン ドン エクスポアパートメント
2 1 0 - 1 5 0 2
- (72)発明者 コ ミンス
大韓民国 3 0 5 - 5 0 9 デジョン ユソン グ ガンピョン ドン サンヨン スウィートド
ットホームアパートメント 4 0 9 - 1 1 0 1
- (72)発明者 ベウム ヒーテ
大韓民国 3 0 5 - 5 0 9 デジョン ユソン グ ガンピョン ドン デドックテクノヴァレイ
5 ダンジ 5 0 3 - 1 3 0 1
- (72)発明者 パーク ジョンキー
大韓民国 3 0 5 - 3 3 0 デジョン ユソン グ ジジョク ドン ヨルマエマエウルアパート
メント 3 0 8 - 5 0 4
- (72)発明者 コ チャンヒュン
大韓民国 3 0 2 - 1 2 0 デジョン セオ グ ドウンサン ドン スジェオンタウンアパート
メント 1 4 - 8 0 8
- (72)発明者 ハン サンスプ
大韓民国 3 0 5 - 7 7 2 デジョン ユソン グ ジジョク ドン ベルチナムアパートメント
3 0 9 - 4 0 2
- (72)発明者 チョ スーンハエン
大韓民国 3 0 5 - 3 4 8 デジョン ユソン グ ウアーム ドン 1 5 5 - 3 4

審査官 坂崎 恵美子

(56)参考文献 欧州特許出願公開第00708070(E P, A 1)

特開昭61-126036(J P, A)
特開昭47-038902(J P, A)
特開昭57-197019(J P, A)
特開昭54-041803(J P, A)
特開昭48-062703(J P, A)
特開昭56-002920(J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C 0 7 C 7 / 1 2 - 7 / 1 4
C 0 7 C 7 / 0 4 - 7 / 0 8
C 0 7 C 1 1 / 0 8 - 1 1 / 0 9
C 1 0 G 2 5 / 0 3 - 2 5 / 0 5
C 1 0 G 2 5 / 1 1